

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03063187 A**

(43) Date of publication of application: 19.03.91

(51) Int. Cl.

B41N 3/08(21) Application number: **01200041**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(22) Date of filing: **01.08.89**(72) Inventor: **MATSUMOTO HIROSHI
KUNICHIKA KENJI
UCHIDA TOSHIO**(54) **CONCENTRATED DAMPING WATER FOR
PLANOGRAPHIC PRINTING**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent contamination or blinding by respectively incorporating a film forming water-soluble polymer, specific alcohol, glycol and/or polyol, a specific surfactant, a water-soluble org. acid or inorg. acid or a salt thereof in specific amounts.

CONSTITUTION: About 0.05-10wt.% of a film forming water-soluble polymer, about 1-25wt.% of alcohol, glycol and/or polyol having 2-12 carbon atoms and water-soluble

or capable of being solubilized in water, about 0.2-50 wt.% of at least one compound selected from an ethylene oxide and/or propylene oxide adduct of 2-ethyl-1,3-hexene diol and an ethylene oxide and/or propylene oxide adduct of acetylene glycol as a surfactant, about 0.02-20wt.% of a pH buffer controller composed of water-soluble org. and inorg. acids and a mixture of salts thereof and about 30-70wt.% of water are contained. By this method, damping water characteristics are made excellent and the generation of foam is reduced and stable printing can be performed.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

PARTIAL TRANSLATION
~~SECRET~~

Pg 1 + 9

(Japan Patent Disclosure Bulletin No. 3-63187)

Pg 4

As the surface active agent (ingredient (c)) in this invention, one can use primarily, for example, compounds for controlling the dynamic surface tension within the range of 30–50 dyne/cm; specific examples of these compounds are ethylene oxide and/or propylene oxide adducts of 2-ethyl-1,3-hexanediol and ethylene oxide and/or propylene oxide adducts of 2,5-dimethylhexane-2,5-diol. Examples of acetylene glycols are ethylene oxide and/or propylene oxide adducts of 2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol, 2,5-dimethyl-3-hexyne-2,5-diol, 3-methyl-1-butyne-3-ol, 3-methyl-1-pentyne-3-ol, 3,6-dimethyl-4-octyne-3,6-diol, etc.

In this invention, the number of moles of ethylene oxide and/or propylene oxide added is especially important; it should be in the range of 1–20 moles. If it exceeds 20 moles, the reduction of the dynamic surface tension will be impaired, and it will become difficult to yield good printing suitability.

In the concentrated dampening solution of this invention, it is desirable for the content of at least one surface active agent to be in the range of 0.2–50 wt %, preferably 0.5–40 wt %, in order to obtain an ideal surface tension.

....

Working Example 1

Concentrated dampening solution:

Page 9+

Pure water	52.69 %
Carboxymethyl cellulose (CMC) (trade name "Serogen 5A"; Daiichi Kogyo Seihin Co.)	1.8 "
Magnesium nitrate (6H ₂ O)	1 "
Sodium nitrate	0.5 "
Phosphoric acid (85%)	3 "
Ethylene oxide (1–5 moles) adduct of 2-ethyl-1,3-hexanediol	30 "
Propylene glycol	10 "
Preservative (Proxel CRL) (ICI Japan Co.)	1 "
Foam quencher (KS607) (silicon-modified oil type) (Shin'etsu Chemical Industries Co.)	0.01 "

The concentrated dampening solution was prepared by adding the CMC to the pure water a little at a time, while stirring; after the CMC was completely dissolved, the remaining ingredients were added in order, and the stirring was continued until each ingredient was completely dissolved.

The concentrated dampening solution with this composition was diluted with water to 1:40 to prepare a usable dampening solution.

On the other hand, as the offset printing plate, a FPS plate (Fuji Photo Film Co., anodized multigrain positive PS plate) was exposed to form an image, and it was developed and coated with gum using a positive developer solution A with the composition given below and a finisher gum with the composition given below.

(both: Fuji Photo Film Co.), employing a PS automatic developing machine 900D. After this, the plate was mounted on a Dahlgren-type Harris Aurelia 125 offset press (Marubeni-Harris Printing Machine Co.) and the aforementioned dampening solution and an ink (Dainippon Printing Ink Co., Apex G Red S) were set on the press. The properties of the dampening solution were evaluated according to the items mentioned below.

Positive developer solution A:

Sodium silicate	2	g
SiO ₂ /Na ₂ O molar ratio	1.1	
Sodium ethylenediamine tetraacetate	0.1	g
Water	97.9	g

Finisher gum composition:

Aqueous phase (A):

Gum Arabic	4	g
Dextrin	16	g
Phosphoric acid (85%)	0.2	g
Water	75	g

Oil phase (B):

Sodium dialkylsulfosuccinate	1	g
Rosin ester	0.5	g
Diethyl phthalate	3	g

Solution (B) was added to solution (A) and an emulsion was made.

(a) Metering roller feeding: The degree of adhesion of ink to

the metering roller used for applying water was investigated.

A: Good

B: Rather inferior

C: Inferior

(b) Bleeding: Using an ink (Dainippon Printing Ink Co., Apex G Red S) , the press was stopped when 5000 and 10,000 sheets were printed, and the degree to which the ink of the image parts permeated into the non-image parts was investigated.

A: Almost no permeation

B: Some permeation

C: Much permeation

(c) Emulsifying: When 10,000 sheets had been printed, the state of emulsification of the ink on the ink kneading rollers was investigated.

A: Good

B: Rather bad

C: Bad

(d) Continuous stability: Using pure water as the dampening solution, 10,000 copies were printed; the quantity of dampening solution which did not produce fouling (the minimum quantity of water applied) was obtained. Printing was performed using this minimum quantity of various kinds of dampening solutions, and the number of copies that could be printed before fouling of the printed sheets appeared was obtained.

- A: 10,000 r mor**
- B: 10,000–3,000**
- C: Less than 3,000**

As a result of testing the properties of the dampening solution of this working example, it was found to be excellent in (a) metering roller fouling, (b) bleeding, (c) emulsifying, and (d) continuous stability; good printed sheets were obtained.

Furthermore, the changes in the concentrations of the various ingredients when the dampening solution was circulated continuously for 10 hours, without replenishing it. However, almost no changes were observed; the solution had excellent stability.

Comparison Example 1

As the dampening solution, a plate-making printing formulation (published by the Printing Society) was prepared.

Magnesium nitrate	113	g
Phosphoric acid (85%)	37	cc
Water added	3785	cc

Fifty cc of the etching solution given above were diluted to 3785 cc, and 30 cc gum Arabic (14" Be') were added to make a dampening solution. Isopropyl alcohol was added to this at 15% to prepare the comparison solution. The properties of the dampening solution were investigated in the same manner as in Working Example 1, and very little ink adhesion was observed in

the fine-line part of the image part of the plate. There was no problem with the metering roller fouling (a), etc., but the continuous stability (d) was inferior.

Furthermore, when the changes in the ingredients were investigated by circulating the solution continuously for 10 hours at 15°C, without replenishing it, the isopropyl alcohol was reduced by approximately 20% of the quantity originally added.

Working Example 2

A concentrated dampening solution with the composition given below was prepared in the same manner as in Working Example 1, and the properties of the solution were evaluated.

Pure water	46.4	%
Glyoxal-modified cellulose derivative	6	"
(methoxyl group/hydropropoxyl group = 19–24%/4–12%)		
NaOH	0.1	"
Nickel nitrate	2	"
Ammonium primary citrate	1.5	"
Ethylene oxide (3–10 moles) adduct of 20 tetramethyl-5-decyne-4,7-diol		"
Diethylene glycol	10	"
Butoxyethanol	10	"
Preservative (trade name: Derutoppu)	2	"
(Takeda Pharmaceutical Co.)		

Working Example 3

Pure water	54.2	%
Glyoxal-modified cellulose derivative	1.3	"
(same as in Working Example 2)		
Vinyl methyl ether/maleic anhydride	0.5	"
copolymer (trade name: Gantorezzu S-95)		
KOH	2	"
Zinc nitrate	1	"
1-Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid	2	"
Phosphoric acid (85%)	2	"
Ethylene oxide (2–4 moles)/propylene		
oxide (1–2 moles) adduct of 2-ethyl-1,3-20		"
hexanediol		
Propylene glycol	10	"
3-Methyl-3-methoxybutanol	5	"
Preservative (trade name: Baiohoupu	2	"
{Biohope}) (KI Kasei Co.)		

Working Example 4

Pure water	63.5	%
Carboxymethyl cellulose (CMC)	1	"
(trade name "Serogen 5A"; Daiichi		
Kogyo Seihin Co.)		
Carb xymethyl-m dified starch	1	"

Magnesium nitrate	1.5	"
Ethylene oxide (3–5 moles) adduct of 2-ethyl-1,3-hexanediol	15	"
Ethylene oxide (8–12 moles)/propylene oxide (1–2 moles) adduct of 3,5-dimethyl-4-octine-3,5-diol	5	"
Ethylene oxide/propylene oxide block copolymer (trade name: Pururonikku P-85, Asahi Kenka Co.)	1	"
Dipropylene glycol	9	"
Phosphoric acid (85%)	2	"
Preservative (formalin, 37%)	3	"

Table 1 Properties of dampening solutions

Table 1 Wetting solution properties				
Working Examples	2	3	4	Comparison Example 1
(a) Fouling of metering roller	A	A	A	A
(b) Bleeding	A	A	A	A
(c) Emulsification	A-B	A-B	A-B	A
(d) Continuous stability	A	A	A	B
Other: Change in composition during running	Almost no change	Almost no change	Almost no change	Great change

A: Good

B: Inferior

Moreover, as the printing plate, a FPS plate (Fuji Photo Film Co., anodized multigrain positive PS plate) was exposed to form an image, and it was developed and coated with gum using a negative developer solution with the composition given below and a finisher gum with the composition given below (both: Fuji Photo Film Co.), employing a PS automatic developing machine

900D. After this, the plate was mounted in a Dahlgren-type Harris Aurelia 125 offset press (Marubeni-Harris Printing Machine Co.) and the dampening solutions of Working Examples 1–4 evaluated. As a result, all of these solutions showed the same good performance as in Table 1.

Negative developer solution composition:

Monoethanolamine	10	g	
Sodium isopropyl naphthalene sulfonate	20	g	
Benzyl alcohol	30	g	
Benzoic acid	3	g	
Water added to make			1000 ml.

Negative finisher gum composition:

Aqueous solution C:

Gum Arabic	4	g
Dextrin	16	g
Phosphoric acid (85%)	0.05	g
Water	75	g

Aqueous solution D:

Sodium dialkylsulfosuccinate	1	g
Dibutyl phthalate	2	g
Polyoxyethylene nonylphenyl ether	1	g
(HLB = 8)		
Sorbitan mono-oleate	1	g

Aqueous solution (D) was added to aqueous solution (C) and an emulsion was made.

Effectiveness of Invention

The concentrated dampening solution for offset printing of this invention has no toxicity, does not give any concerns for pollution of the work environment or fire, and does not require local waste gas removal facilities. Furthermore, it has excellent dampening solution properties (metering roller fouling, bleeding, emulsifying, and continuous stability), produces little foam, and allows printing to be performed in a stable manner.

⑫ 公開特許公報(A) 平3-63187

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)3月19日

B 41 N 3/08

1 0 1

7029-2H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全13頁)

⑭ 発明の名称 平版印刷用濃縮湿し水

⑰ 特 願 平1-200041

⑱ 出 願 平1(1989)8月1日

⑲ 発 明 者 松 本 博 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
 ⑲ 発 明 者 国 近 健 二 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
 ⑲ 発 明 者 内 田 敏 夫 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
 ⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外 8 名

明 細 書

1. 発明の名称 平版印刷用濃縮湿し水

2. 特許請求の範囲

(1) 以下の成分:

(イ) フィルム形成性の水溶性高分子

約0.05~10重量%、

(ロ) 炭素原子2~12個を有する、水溶性又は水に可溶化できるアルコール、グリコール、及び/又はポリオール

約1~25重量%、

(ハ) 界面活性剤として、2-エチル-1,33-ヘキサジオールの酸化エチレン及び/又は酸化プロピレン付加物、及びアセチレングリコールの酸化エチレン及び/又は酸化プロピレン付加物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物

約0.2~50重量%、

(ニ) 水溶性の有機酸、無機酸又はそれらの塩

約0.01~20重量%、及び

(ホ) 水

約30~70重量%、

を含有することを特徴とする平版印刷用湿し水濃縮液。

(2) 請求項(1)に記載の湿し水濃縮液を水で希釈し、希釈液の固形分量が0.01~3重量%としたことを特徴とする湿し水組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、平版印刷版のオフセット印刷法に有用な湿し水濃縮液に関する。

〔従来の技術及びその解決すべき課題〕

平版印刷は水と油が本質的に混り合わない性質を巧みに利用した印刷方式であり、印刷版面は水を受容し、油性インキを反撥する領域と、水を反撥し、油性インキを受容する領域とから成り、前者が非画像領域であり、後者が画像領域となる。不感脂化剤は、これを含む湿し水で非画像領域を湿潤することにより、画像領域と非画像領域との界面化学的な差を拡大して、非画像領域のインキ反撥性と画像領域のインキ受容性を増大させる作用を有している。

従来から一般的に知られている不感脂化剤としては、重クロム酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、リン酸又はその塩、例えばアンモニウム塩、アラビアガム、カルボキシメチルセルロース(CMC)等のコロイド物質等を添加した水溶液がある。

好ましくない。

また、このイソプロピルアルコールを添加した湿し水を、通常の水棒を用いるオフセット印刷に適用しても、ローラー上及び版面上でイソプロピルアルコールが蒸発するため、その効果を發揮することができない。

更に、近年産業公害に対する社会的関心が非常に高まり、廃水中のクロムイオンの排出規制が厳しくなり、またイソプロピルアルコールのような有機溶剤の使用が安全衛生面から規制される傾向にある。このため、これらを含めない不感脂化剤が望まれていた。

これらの目的を達成するために、例えば特公昭55-25075号公報、特公昭55-19757号公報、特公昭58-5797号公報には、種々の界面活性剤を含有する組成物が記載されているが、これらを湿し水として使用する場合、その表面張力を35~50 dyne/cmとするためには不感脂化剤中の界面活性剤濃度をかなり高くしておく必要があった。また、実際の平版印刷において

しかしながら、これらの不感脂化剤を含む湿し水は、版の非画像部に均一に濡れ難い欠点があり、このため印刷物が時々汚れ、又湿し水の供給量を調節するのに相当の熟練を要する。

この欠点を改良するため、イソプロピルアルコールを約20~25%加えた水溶液を湿し水として用いるダールグレン方式が提案されている。この方式によると、非画像部への濡れが良くなり、湿し水の量が少なくて済み、印刷インキと水との供給量のバランスの調整が容易であり、印刷インキ中への湿し水の乳化量が少なくなり、又ブランケットへの印刷インキの転移性が良くなる等々、作業性の面及び得られた印刷物の精度の面において数々の利点がある。

しかしながら、このイソプロピルアルコールは蒸発し易いために、湿し水のイソプロピルアルコール濃度を一定に保つための特殊な装置が必要であり、価格の点において高価なものとなる。また、イソプロピルアルコールは特有の不快感があることと共に、毒性の面でも問題があって作業環境上

は、高速度で回転するインキロール、印刷版、湿し水供給ロールの下でインキ/水が激しく運動しているため、インキ皮膜上に水が付着したり、水の表面にインキが拡散する等の問題点があったが、上記に提案されている界面活性剤の組合せでは、これらの問題点を完全に解消するには不十分であった。更に、これらの界面活性剤を含む湿し水はポンプ輸送や攪拌の際に発泡し易いという欠点もあった。

更に米国特許第3877372号には、エチレングリコールモノブチルエーテルと、ヘキシレングリコール及びエチレングリコールの少なくとも1種との混合物を含有する溶液が記載されている。米国特許第4278467号には、n-ヘキソキシエチレングリコール、n-ヘキソキシジエチレングリコール、2-エチルー1, 3-ヘキサジオール、n-ブトキシエチレングリコールアセテート、n-ブトキシジエチレングリコールアセテート、3-ブトキシ-2-プロパノールの少なくとも1種を含有する湿し水が記載されている。特

特開平3-63187 (4)

本発明で使用される炭素原子2～12個を有する水溶性又は水に混合分散（水に可溶化）できるアルコール、グリコール及び／又はポリオール（成分(g)）は、界面活性剤（成分(h)）併用することで、必要な表面張力をコントロールすることができる。この混合物は平版印刷版に対して均一な濡れ性を与えるのに効果を示す。

更に湿し水を使用するために用いる印刷機の給水装置系のローラーのロール表面又はモルトン製しロール等に油性インキによる汚れ防止にも効果を発揮する。

本発明において有効なアルコール及び／又はグリコールとしては、例えばロープロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ブトキシエタノール、3-メトキシブタ

ノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノプロピルエーテルなどが好適に用いられる。

上記アルコール又はグリコールは単独で用いても、2種以上の併用としてもよい。

本発明の湿し水塗布液においては固形物の溶解現象等との関係から上記アルコール又はグリコール（成分(i)）の少なくとも1種を1～25重量%、好ましくは5～20重量%含有することが必要である。

1 本発明で使用される界面活性剤（成分(h)）とし
2 ては、主として動的表面張力30～50ダイン/
3 cmの範囲にコントロールするための化合物であっ
4 て、具体的には2-エチル-1, 3-ヘキサジ
5 オールの酸化エチレン及び／又は酸化プロピレン
6 付加物、2, 5-ジメチルヘキサ-2, 5-ジ
7 オールの酸化エチレン及び／又は酸化プロピレン
8 付加物、アセチレングリコール類として2, 4,
9 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジ
10 オール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2,
11 5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オ
12 ール、3-メチル-1-ペンテン-3-オール、
13 3, 6-ジメチル-4-オクテン-3, 6-ジ
14 ール等の酸化エチレン及び／又は酸化プロピレン
15 付加物が使用され。

16 本発明においては、に酸化エチレン及び／又は
17 酸化プロピレン付加物数が重要であり、1～
18 20セルの範囲が好ましい。20セルを超えると
19 動的表面張力の低下がこなわれ、塗布が困難な

20 本発明の湿し水塗布液においては、好適な表面
21 張力を得るためにも界面活性剤の少なくとも1種
22 を0.2～50重量%の範囲で含有することが好ま
23 しく、特に好ましいのは0.5～40重量%の範囲
24 である。

本発明で使用される、水溶性の有機酸、無機酸及び／又はそれらの塩（成分(ii)）は、湿し水のpH調整あるいはpH緩衝、平版印刷版支持体の適度なエッチング又は腐食防止に効果がある。好ましい有機酸としては、例えばクエン酸、アスコルビン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸、酢酸、グルコン酸、酢酸、ヒドロキシ酸、シュウ酸、マロン酸、レブリン酸、スルファエール酸、ロートルエンズルホン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸、等が挙げられる。無機酸としては例えばリン酸、硝酸、硫酸が挙げられる。更にこれら有機酸及び／又は無機酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩あるいはアンモニウム塩も好適に用いられ、これらの有機

明の湿し水濃縮液への成分(二)の添加量は成分(イ)との関係もあるが、印刷のとき紙に含まれている成分の混入によるpH変化を緩衝したり、酸性状態を保持できるようにする等の観点から0.5～20重量%であり、水で希釈した湿し水のpH値が3～7の範囲の酸性領域で用いることが好ましいが、アルカリ金属水酸化物、リン酸アルカリ金属塩、炭酸アルカリ金属塩、ケイ酸塩などを含有したpH 7～11のアルカリ性領域で用いることもできる。

本発明で使用される水としては、水道水、井水、蒸留水、純水のいずれでもよいが、湿し水濃縮液の調製には純水を使用するのが、最も好ましい。湿し水濃縮液における水の量は成分(イ)、(ロ)、(ハ)及び(ニ)、又はこれらの成分の他に所望により加えられるその他の付加的成分を溶解するに十分な量であればよく、30～70重量%が好ましい。

本発明の湿し水濃縮液には、他の界面活性剤を少量で添加してもよい。例えば、アニオン型界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンス

ルホン酸塩類、ジアルキルスルホンコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミド二ナトリウム塩類、石油スルホン錯塩類、硫酸化ひまし油、硫酸化牛脚油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンステリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル磷酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル磷酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル磷酸エステル塩類、ステレンー無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、オレフ

ィンー無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。これらの中でもジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類及びアルキルナフタレンスルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

又非イオン型界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレ

ングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノキシドなどが挙げられる。その中でもポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックポリマー類等が好ましく用いられる。カチオン界面活性剤としては、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体等が挙げられる。

これらの他の界面活性剤の含有量は発泡の点を考慮すると、10重量%以下、好ましくは0.01～3重量%以下が適当である。

更に、本発明の湿し水濃縮液には、キレート化剤も添加することができる。通常、本発明の湿し水濃縮液は、これに水道水、井戸水等を加えて希釈して使用されるが、この際、希釈する水道水や井戸水に含まれているカルシウムイオン等が印刷

に悪影響を与え、印刷物を汚れ易くする原因となることもある。このような場合、キレート化剤を添加することにより、上記欠点を解消することができる。好ましいキレート化剤としては例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類あるいはホスホノアルカントリカルボン酸類を挙げることが出来る。上記のキレート剤のナトリウム塩あるいはカリウム塩の代りに有機アミンの塩も有効である。これらのキレート剤は湿し水濃縮液中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものが選ばれる。

類、ビリジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、キサジン誘導体等が挙げられる。好ましい添加量は、細菌、カビ、酵母等に対して、安定に効力を発揮する量が必要であって、細菌、カビ、酵母の種類によっても異なるが、湿し水濃縮液に対し、0.01～4重量%の範囲が好ましく、又、種々のカビ、細菌に対して効力のあるように2種以上の防腐剤を併用した方が好ましい。このような併用の好ましい例としては、特開昭55-73603号公報に記載されているものが挙げられる。

前記成分はこれらを水、好ましくは脱塩水、即ち純水に溶解した水溶性及び水との混合成分約30～70重量%を含有する。

本発明の濃縮湿し水は、前記濃縮湿し水を5～30mlを水1ℓに添加して印刷機使用湿し水として使用できる。

本発明の湿し水濃縮液が使用される平版印刷版は、感光性平版印刷版（PS版）、平凹版、バイメタル、トライメタル等の多層金属版、直描マス

湿し水濃縮液中に添加するキレート化合物の量としては0.001～10重量%、好ましくは0.01～5重量%が適当である。

更に本発明の湿し水濃縮液には各種色剤、消泡剤、防腐剤などを添加することができる。例えば着色剤としては食品用色素等が好ましく使用できる。例えば黄色色素としてはCINa19140、15985、赤色色素としてはCINa16185、45430、16255、45380、45100、紫色色素としてはCINa42640、青色色素としてはCINa42090、73015、緑色色素としてはCINa42095等が挙げられる。また、消泡剤としてはシリコン消泡剤が好ましく、その中で乳化分散型及び可溶化等のいずれも使用できる。その好ましい添加量は0.001～0.01重量%である。また、防腐剤としては、フェノール、又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリ-3-オン誘導体、ベンズトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、四級アンモニウム塩

ター、電子写真平版印刷版など各種の平版印刷版である。

上記感光性平版印刷版（PS版）は親水性表面を有する支持体の上に感光性組成物を含有する感光性層を設けたものであり、該感光性組成物にはジアゾ化合物を含む感光性組成物、英国特許第1,235,281号及び同第1,495,861号明細書に記載されているようなアジド化合物を含む感光性組成物、米国特許第3,860,426号明細書に記載されているような光架橋性フォトリソマーを含む感光性組成物、米国特許第4,072,528号及び同第4,072,527号各明細書に記載されているような光重合型フォトリソマーを含む感光性組成物、特開昭56-19063号及び同56-29250号明細書に記載されているような光導電性組成物、特開昭52-62501号及び同56-111852号各明細書に記載されているようなハロゲン化銀乳剤組成物が挙げられる。

これらの感光性組成物の中で、ジアゾ化合物を含む感光性組成物は、感光層の保存性、現像ラチ

チュードなどの現像性能、画質などの画像性能、インキ肉性、感脂性、耐摩耗性などの印刷性能、適用する現像液の低公害性等、総合的にすぐれているため好ましく用いられる。

ジアゾ化合物を含む感光性組成物は、ネガ型とポジ型に分けられる。

ジアゾ化合物を含むネガ型感光性組成物は、感光性ジアゾ化合物及び好ましくは高分子化合物を含有するもので、感光性ジアゾ化合物としては従来知られたものが使用できるが、好ましいものとしては有機溶媒可溶のジアゾ樹脂の塩、例えばp-ジアゾフェニルアミンとホルムアルデヒド又はアセトアルデヒドの縮合物とヘキサフルオロ燐酸塩との塩、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸塩との塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩との塩などが挙げられる。

高分子化合物としては、例えばアクリル酸又はメタクリル酸共重合体、クロトン酸共重合体、イタコン酸共重合体、マレイン酸共重合体、側鎖にカルボキシル基を有するセルロース誘導体、側鎖

にカルボキシル基を有するポリビニルアルコール誘導体、側鎖にカルボキシル基を有するヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート共重合体、カルボキシル基を有する不飽和ポリエステル樹脂などが好ましく用いられる。

ポジ型感光性組成物に用いられるジアゾ化合物としては従来知られたものが使用できるが、代表的なものとしてはo-キノンジアジド類が挙げられ、好ましくはo-ナフトキノンジアジド化合物が挙げられる。o-ナフトキノンジアジド化合物の内でも、特に種々のヒドロキシ化合物のo-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル又はo-ナフトキノンジアジドカルボン酸エステル、及び芳香族アミノ化合物のo-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド又はo-ナフトキノンジアジドカルボン酸アミドが好適である。好ましくはヒドロキシル化合物としてはフェノール類とカルボニル基含有化合物との縮合樹脂が挙げられる。該フェノール類としては、フェノール、クレゾール、レゾルシン及びピロガロール等を挙げられ、該カ

ルボニル基含有化合物としてはホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド及びアセトン等が挙げられる。好ましいヒドロキシル化合物としては、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、ピロガロール・アセトン樹脂、レゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂が挙げられる。

o-キノンジアジド化合物の代表的な具体例としては、ベンゾキノ- (1, 2) -ジアジドスルホン酸又はナフトキノ- (1, 2) -ジアジドスルホン酸とフェノール・ホルムアルデヒド樹脂又はクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、特開昭56-1044号公報に記載されているナフトキノ- (1, 2) -ジアジド- (2) -5-スルホン酸とレゾルシン-ベンズアルデヒド樹脂とのエステル、米国特許第3,635,709号明細書に記載されているナフトキノ- (1, 2) -ジアジドスルホン酸とピロガロール・アセトン樹脂とのエステル、特開昭55-76346号公報に記載されているナフトキノ- (1, 2) -ジアジド- (2) -5-スルホン酸とレゾルシ

ン-ピロガロール-アセトン共重合体とのエステルが挙げられる。その他有用なo-キノンジアジド化合物としては、特開昭50-117503号公報に記載されているに末端ヒドロキシル基を有するポリエステルにo-ナフトキノンジアジドスルホニクロライドをエステル化反応させたもの、特開昭50-113305号公報に記載されているようなp-ヒドロキシステレンのホモポリマー又は他の共重合し得るモノマーとの共重合体にo-ナフトキノンジアジドスルホニクロライドをエステル化反応させたもの、特開昭54-29922号公報に記載されているビスフェノール・ホルムアルデヒド樹脂とo-キノンジアジドスルホン酸とのエステル、米国特許第3,859,099号明細書に記載されているアルキルアクリレート、アクリロイルオキシアルキルカルボネート及びヒドロキシアルキルアクリレートの共重合体とのo-キノンジアジドスルホニクロライドとの縮合物、特公昭49-17481号公報記載のステレンとフェノール誘導体との共重合体生成物とo-

特開平3-63187 (9)

酸カリウム水 液への浸漬などによる表面処理を行うことができる。

かくして得られたPS版は透明原図を通してカーボンアーク灯、水銀灯、メタルハライドランプ、タングステンランプ等の活性光線豊富な光源により露光され、次いで湿式処理による現像処理工程にて現像される。

上記現像処理工程に際して使用される現像液は水を主溶媒とするアルカリ性溶液であり、アルカリ剤の必要に応じて有機溶剤、アニオン界面活性剤、緩蝕剤等を含むものが用いられる。

現像液中には必要に応じて更に漂白剤、湿潤剤等を含有させておくことも有用である。

上記のような現像液で画像露光させたPS版を現像する方法としては従来公知の種々の方法が可能である。具体的には、画像露光されたPS版を現像液中に浸漬する方法、PS版の感光層に対して多数のノズルから現像液を噴射する方法、現像液で湿潤されたスポンジでPS版の感光層を拭う方法、PS版の感光層の表面に現像液をローラ

布する方法などが挙げられる。また、このようにしてPS版の感光層に現像液が施された後、感光層の表面をブラシなどで軽く掃くこともできる。

上記のような現像処理の後、水洗、リンス、不感化処理などを経り合せた処理を行い、PS版の現像処理を完了させる。

本発明の現し水溶液は現し水として使用する場合は水で希釈することが一般的であり、地汚れ、酸化汚れがなく、インキと水の適量乳化現像によるローラーハゲやインク濃度の低下のない印刷が可能であり、網点形状の優れた良好な印刷物を得られ、印刷の効率化、生産性の向上を計ることができる。更に現し水として使用する場合、特にザールグレン方式に代表される連続給水方式の印刷機に使用する場合、イソプロピルアルコールを用いないで良好に印刷物を得ることができるが、少量の、例えば1～15%のイソプロピルアルコールを併用しても何ら印刷品質上問題はない。

前記現し水溶液は水で希釈する際、少なくとも80重量%、好ましくは95重量%の水で希釈

し、固形分濃度を0.01～1重量%の範囲の現し水として、平版印刷に用いるのが好ましい。上記組成の最も好ましい現し水としては、水に希釈した使用液の物理特性として、動的表面張力が30～50ダイン/cmの範囲が好ましく、更に粘度として1.1～5.0センチポイズにすることが重要である。

本発明の現し水は平版印刷版に対する濡れ性が良く印刷版の非画像部の汚れ、ブライアングが防止される。又紙の製紙の大巾に減少し、経済性の面からも有利である。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。なお、%は特に指定のない限り重量%を示す。

Start here

実施例1

現し水溶液組成

純 水	52.59%
カルボキシメチルセルローズ (CMC) (商品名セロゲン5A 第1工業薬品精製)	1.8 "
硝酸マグネシウム(8H ₂ O)	1 "
硝酸ナトリウム	0.5 "
リン酸 (85%)	3 "
2-エチル-1,3-ヘキサジオールのエチレンオキシド1～5モル付加物	30 "
プロピレングリコール	10 "
防錆剤 (プロキセルCRL) <ICIジャパン精製>	1 "
消泡剤 <KS607 (シリコン酸性油タイプ) > (信越化学工業精製)	0.01 "

現し水溶液は、純水に攪拌しながらCMCを少量ずつ添加して溶解し、CMCが完全に溶解した後、順次残りの成分を添加し、各成分が完全に

特開平3-63187 (10)

して、湿し水の使用液を調製した。

一方、平版印刷版としてFPS（富士写真フィルム製、陽極酸化マルチグレインタイプポジ型PS版）を画像露光し、PS自動現像機900D、以下の組成のポジ用現像液A、以下の組成のフィニッシャーガム（いずれも富士写真フィルム製）を用いて、現像・ガム引きした後、ダールグレン方式のオフセット印刷機ハリス・オーレリア125（丸紅・ハリス印刷機械製）に取り付け、上記湿し水及びインキ（大日本印刷インキ㈱、アベックスG缸S）をセットし、以下の項目について湿し水の特性を評価した。

ポジ用現像液A：

・ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比(1.1)のケイ酸ナトリウム	2 g
・ エチレンジアミンナトリウム・酢酸ナトリウム・ $4\text{H}_2\text{O}$	0.1 g
・ 水	97.9 g

b. ブリード性：インキ（大日本インキ化学工業㈱製アベックスG缸S）を用い、5000枚及び10000枚印刷したところで印刷機の運転を休止し、画像部のインキが非画像部に滲みでている程度を調べる。

滲みがほとんどない	A
滲みがややある	B
滲みが多い	C

c. 乳化性：10000枚印刷したとき、インキ塗ロール上のインキの乳化状態を調べる。

良い	A
やや悪い	B
悪い	C

d. 連続安定性：高水を湿し水として用いて、100,000枚印刷し、汚れを生じない湿し水の量（最少水あげ量）を求め、各種の湿し水をこの最少水あげ量で用いて印刷を行い、印刷物の汚れが発生するまでの印刷枚数を調べる。

10000枚以上	A
----------	---

フィニッシャーガム組成：

水相 (A)

アラビアガム	4 g
デキストリン	16 g
リン酸 (85%)	0.2 g
水	75 g

油相 (B)

ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム	1 g
ロジンエステル	0.5 g
ジオクチルフタレート	8 g

(A) 液中に (B) 液を添加し、乳化液とした。

a. マーキングロール汚れ：水あげ用マーキングロールに対するインキの付着汚れの程度を調べる。

良い	A
やや劣る	B
劣る	C

3000枚未満 C

本実施例の湿し水適性についてテストした結果、(a)マーキングロール汚れ、(b)ブリード性、(c)乳化性及び(4)連続安定性のいずれについても、優れており、良好な印刷物が得られた。

また、湿し水を補充せずに連続10時間循環し、各成分の濃度変化を調べたが、ほとんど変化はなく、安定性に優れていた。

比較例1

湿し水として平版印刷処方（印刷学会発表）を調製した。

硝酸マグネシウム	113 g
リン酸 (85%)	37 cc
水を加えて	8785 cc

上記エッチ液50ccを水で8785ccに希釈し、更にアラビアガム（14' 8e'）液を30cc加えて湿し水とし、イソプロピルアルコールを15%添加した。

特開平3-63187 (11)

の細線部に微小のインキ着肉性の不良が観察された。(A)メーキング汚れ等は問題ないが(B)の連続安定性が劣っていた。

また、湿し水を補充せずに連続10時間15℃で乾燥し、各成分の変化を調べた結果、イソプロピルアルコールが添加量に対して約20%が減っていた。

実施例2

実施例1と同様に下記組成の湿し水縮液を調製し、その湿し水縮液の特性を評価した。

純 水	45.4%
絶縁炭素導体のグリオキサール変性物	6 "
(メトキシシル基 / ヒドロプロポキシシル基) (19~24%) / (4~12%)	
NaOH	0.1%
硝酸ニッケル	2 "
クエン酸第1アンモン	1.5 "
リン酸 (85%)	2 "

プロピレングリコール	10 "
3-メチル-3-メトキシブタノール	5 "
防曇剤 (商品名バイオカーブ K1化成製)	2 "

実施例4

純 水	63.5%
カルボキシメチルセルロース (CMC) (商品名セロゲン 5A、第1工業薬品製)	1 "
カルボキシメチル変性炭粉	1 "
硝酸マグネシウム	1.5 "
2-エチル-1,3-ヘキサジオールのエチレンオキシド (8~5モル) 付加物	15 "
8,5-ジメチル-4-オクテニ-3,5-ジオール (8~12モル) 付加 / プロピレノール (1~8モル) 付加物	5 "
エチレンオキシド / プロピレノール共重合体 (商品名ブルロニック P-85 旭電化製)	1 "
ジプロピレングリコール	8 "

2,4,7,9-テトラメチル-5-デセン-4,7-ジオールのエチレンオキシド (8~10モル) 付加物	20 "
ジエテングリコール	10 "
ブトキシエタノール	10 "
防曇剤 (商品名アルトップ (武田薬品製))	2 "

実施例3

純 水	54.2%
絶縁炭素導体グリオキサール変性物 (実施例2と同じ)	1.3 "
ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体 (商品名ガントレッズ S-95)	0.5 "
KOH	2 "
硝酸亜鉛	1 "
1-ヒドロキシエチリデン, 1-ジホスホン酸	2 "
リン酸 (85%)	2 "
2-エチル-1,3-ヘキサジオールのエチレンオキシド (2~4モル) 付加 / プロピレノール (1~2モル) 付加物	20 "

実施例	1	2	3	4	比較例
メーキング汚れ					
イオン性					
化学性					
連続安定性					
ニッキングにおける組織腐化					

A:良好
 B:劣る

特開平3-63187 (12)

また、印刷版として、PNS（富士写真フィルム製、陽極酸化マルテンゲレンタイプネガ型PS版）を露光、PS自動現像機800H、下記組成のネガ現像液、下記組成のネガ用フィニッシャーガム（いずれも富士写真フィルム製）を用いて、現像、ガム引きした後、実施例1～4の選し水溶液を使用し、オフセット印刷機ハリス・オーレリア125（丸紅・ハリス印刷機械製）で印刷評価した結果、いずれも表1と同様の良好な性能を示した。

ネガ現像液組成：

モノエタノールアミン	10g
イソプロピルナフタレン スルホン酸ナトリウム	20g
ベンジルアルコール	30g
安息香酸	3g
水を加えて	1000mlとした。

ル得れ、ブリード性、乳化性、連続安定性等の選し水特性に優れ、泡の発生も少なく、安定して印刷を行うことができる。

ネガ用フィニッシャーガムの組成：

水溶液C

アラビアガム	4g
デキストリン	16g
リン酸（85%）	0.05g
水	75g

水溶液D

シアルキルスルホ コハク酸ナトリウム	1g
ジブチルフタレート	2g
ポリオキシエチレンノニル フェニルエーテル （HLB=8）	1g
ソルビタンモノオレート	1g

水溶液Cへ水溶液Dを添加して乳化液とした。

〔発明の効果〕

本発明の平版印刷版用選し水溶液は、毒性がなく、作業環境汚染や火災の心配がなく、局所排気設備の必要がない。しかも、ノータリングロー

End here

手 続 補 正 書

1.9.20

平成 年 月 日

特許庁長官 吉 田 文 雄 殿

1.事件の表示 平成1年特許願第200041号

2.発明の名称 平版印刷用選し水

3.補正をする者

事件との関係 出 願 人

名 称 (520) 富士写真フィルム株式会社

4.代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
電話 (代) 211-0741

氏 名 (5885) 弁護士 中 村



5.補正 命の日付 自 発

6.補正 対象 明細書の特許請求の範囲の欄
および発明の詳細な説明の欄

1. 特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。
2. 明細 の下記箇所を以下の通り訂正する。

頁	行	訂 正 前	訂 正 後
3	5	混り合わない	混り合わない
9	12	0.02	0.01
15	4	0.5	0.01
16	10	牛脚油	牛脂油
35	10	印刷インキ	インキ化学工業

特許請求の範囲

(1) 以下の成分：

(イ) フィルム形成性の水溶性高分子

約0.05～10重量％、

(ロ) 炭素原子2～12個を有する、水溶性

又は水に可溶化できるアルコール、

グリコール、及び／又はポリオール

約1～25重量％、

(ハ) 界面活性剤として、2-エチル-1，

3-ヘキサジオールの酸化エチレン

及び／又は酸化プロピレン付加物、及

びアセチレングリコールの酸化エチレ

ン及び／又は酸化プロピレン付加物か

らなる群から選ばれる少なくとも1種

の化合物

約0.2～50重量％、

(ニ) 水溶性の有機酸、無機酸又はそれらの塩

約0.01～20重量％、及び

(ホ) 水

約30～70重量％、

を含有することを特徴とする平版印刷用湿し水濃縮液。

- (2) 請求項(1)に記載の湿し水濃縮液を水で希釈し、希釈液の固形分量が0.01～3重量％としたことを特徴とする湿し水組成物。